

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-158446

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)7月8日

C 22 C 45/10  
45/00  
45/02  
45/04

6813-4K  
6813-4K  
Z 6813-4K  
Z 6813-4K

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 加工性に優れた非晶質合金

⑯ 特 願 平1-297494

⑰ 出 願 平1(1989)11月17日

⑱ 発 明 者	増 本 健	宮城県仙台市青葉区上杉3丁目8-22
⑲ 発 明 者	井 上 明 久	宮城県仙台市青葉区川内無番地川内住宅11-806
⑳ 発 明 者	山 口 均	長野県岡谷市山下町2-11-27
㉑ 発 明 者	喜 多 和 彦	宮城県仙台市太白区八木山南1丁目9-7
㉒ 出 願 人	増 本 健	宮城県仙台市青葉区上杉3丁目8-22
㉓ 出 願 人	帝国ビストンリング株式会社	東京都中央区八重洲1丁目9番9号
㉔ 出 願 人	吉田工業株式会社	東京都千代田区神田和泉町1番地
㉕ 代 理 人	弁理士 小松 秀岳	外2名

# 明 細 書

## 1. 発明の名称

加工性に優れた非晶質合金

## 2. 特許請求の範囲

一般式:  $X : M : A 1$

ただし、 $X : 2r$  及び  $H$  から選ばれる1種又は2種の元素、 $M : Ni, Cu, Fe, Co$  及び  $Mn$  から選ばれる少なくとも一種の元素、

$a, b, c$  は原子パーセントで

$$25 \leq a \leq 35$$

$$5 \leq b \leq 10$$

$$0 < c \leq 35$$

で示される組成を有し、少なくとも30パーセント(体積率)の非晶質相からなる加工性に優れた非晶質合金。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、硬度及び強度が高く、高耐食性を有し、かつ加工性に優れた非晶質合金に関するものである。

## 〔従来の技術〕

従来、アモルファス合金は押出し、圧延、鍛造及びホットプレスなどの加工手段によっては容易に加工できなかった。そこで本発明者らはアモルファス合金の加工に有効なガラス遷移温度( $T_g$ )を発見し、ガラス遷移温度を持つアモルファス合金を発明し先に特許出願した。

## 〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら上記合金を含む公知のアモルファス合金においてはアモルファス相が安定である、ガラス遷移温度( $T_g$ )と結晶化温度( $T_x$ )との温度幅である過冷却液体領域の温度幅がほとんどなく、該温度幅があるもの(例えば  $Pd_{40}Ni_{10}P_{50}$ )でも約40Kである。又、従来過冷却液体領域の温度幅があるもののほとんどは貴金属元素を含む高価な合金であり、実用的ではなかった。したがって、アモルファス特性を有する合金を得る目的でこれを加工する場合、温度制御、加工時間の厳密な制御が必要であった。そのため、アモルファス相が安定

で過冷却液体領域の温度幅が広く、温度制御、加工時間の制御が比較的容易に行えるアモルファス合金が望まれていた。

そこで本発明は過冷却液体領域の温度幅が広く、これにより加工性に優れるとともに、高硬度、高強度、高耐熱性、高耐食性に優れた特性を有する新規な非晶質合金を比較的安価に提供することを目的としたものである。

【課題を解決するための手段】

本発明は、一般式： $X, M, A1$ 、

ただし  $X: Zr$  及び  $Hf$  から選ばれる1種又は2種の元素、

$M: Ni, Cu, Fe, Co$  及び  $Mn$  から選ばれる少くとも一種の元素、

$a, b, c$  は原子パーセントで

$$25 \leq a \leq 85$$

$$5 \leq b \leq 70$$

$$0 < c \leq 35$$

で示される組成を有し、少くとも50パーセント（体積率）の非晶質相からなる加工性に優れた

す角度は約 $60 \sim 90$ 度、噴出溶湯と溶液冷却面の相対速度比は約 $0.7 \sim 0.9$ であることが好ましい。

なお、上記方法によらないでスパッタリング法によって薄膜を、高圧ガス噴霧法などの各種アトマイズ法やスプレー法により急冷粉末を得ることができる。

得られた急冷合金が非晶質であるかどうかは通常のX線回折法によって非晶質特有のハローパターンが存在するか否かによって知ることができる。更に、この非晶質組織を加熱すると特定の温度以上で結晶化する（この温度を結晶化温度と呼ぶ）。

上記一般式で示される本発明の合金において、 $a$  を原子パーセントで $25 \sim 85$ ％の範囲に、又、 $b$  を $5 \sim 70$ ％の範囲に、又、 $c$  を $0$ （ $0$ を含まず） $\sim 35$ ％の範囲にそれぞれ限定したのは、ある特定の範囲を除く上記範囲から外れると非晶質化し難くなり、前記液体急冷法などを利用した工業的な急冷手段では、少くとも50％（体積率）

非晶質合金である。

本発明の合金は上記組成を有する合金の溶湯を液体急冷法で急冷凝固することにより得ることができる。この液体急冷法とは、溶融した合金を急速に冷却させる方法をいい、例えば単ロール法、双ロール法等が特に有効であり、これらの方法では $10^4 \sim 10^5$  K/sec程度の冷却速度が得られる。この単ロール法、双ロール法などにより薄膜を製造するには、ノズル孔を通して約 $300 \sim 10000$  rpmの範囲の一定速度で回転している直径 $30 \sim 3000$  mmの例えば銅あるいは鋼製のロールに溶湯を噴出する。これにより幅が約 $1 \sim 300$  mmで厚さが約 $5 \sim 500$   $\mu$ mの各種薄膜材料を容易に得ることができる。又、回転液中防糸法により細線材料を製造するには、ノズル孔を通じ、アルゴンガス背圧にて、約 $50 \sim 500$  rpmで回転するドラム内に遠心力により保持された深さ約 $10 \sim 100$  mmの溶液冷却層中に溶湯を噴き出して、細線材料を容易に得ることができる。この際のノズルからの噴出溶湯と冷却面とのな

の非晶質を有する合金を得ることができなくなるからである。又、上記範囲において、本発明の合金はアモルファス合金の特性である高硬度、高強度、高耐食性等の優れた特性を示す。ここで前記ある特定の範囲とは先の出願（特開昭64-47831、特願昭63-103812参照）により出願済みのものと現在一般に知られているものとでありその重複を防ぐため本発明の範囲から削除したものである。

又、本発明の合金を上記範囲にすることにより、上記アモルファス合金としての種々の優れた特性に加え、リボン状態において、 $180^\circ$  密着曲げが可能になり、又常温において $1.0$ ％を越える伸びが可能になり優れた展延性（Ductile）を示し、衝撃、伸びなどによる材料特性の改善に有用であると共に、非常に幅が広い過冷却液体領域幅（ $T_x - T_g$ ）を示し、この領域では過冷却液体状態にあり、低い応力で大きな変形ができ、極めて優れた加工性を示し、このことにより、複雑形状の部材や大きな塑性

流動を要する加工を必要とするものなどに有用である。

M元素はNi、Cu、Fe、Co、Mnから選ばれたものであり、Zr又はHf元素と共存してアモルファス形成能を向上させるとともに、結晶化温度を上昇させ、硬度、強度を向上させる。

Al元素は上記元素と共存することによりアモルファス相を安定化させるとともに脆性を向上させ、又、過冷却液体領域幅を拡大し加工性を向上させる。

本発明の合金は非常に広い温度範囲で過冷却液体状態（過冷却液体領域）を示し、組成によってはその温度幅が50K以上である。この過冷却液体状態の温度域では低圧力で容易にそして無制限に塑性変形するとともに、加工時の温度制御、加工時間の制御が緩和でき、押出、圧延、鍛造及びホットプレスなどの従来の加工法で薄帯及び粉末を容易に固化成形できる。又、同様の理由により、他の合金粉末と混合するこ

とにより低温度、低圧力で複合材の固化成形も容易にする。又、液体急冷法によって作成された本発明合金のアモルファスリボンは広い組成範囲で180°の密着曲げによっても亀裂を発生したり基体からの剥離を生じない。更に常温において1.6%を超える伸びを示し優れた展延性を示す。又、本発明の合金はアモルファス化しやすく水焼入れによっても得ることができる。

なお、本発明の合金において8at%以下でTi、C、B、Ge、Biなどの元素を含有する場合でも、上記と同様の効果を有する合金が得られる。

#### 【実施例】

次に実施例によって本発明を具体的に説明する。

#### 実施例1

高周波溶解炉により所定の成分組成を有する溶融合金3を作り、これを第19図に示す、先端に小孔5（孔径：0.5mm）を有する石英管1に装入し、加熱溶融した後、その石英管1を割裂

の直径200mmのロール2の直上に設置し、回転数5000rpmの高速回転下、石英管1内の溶融合金3をアルゴン加圧下（0.7kg/cm<sup>2</sup>）により、石英管1の小孔5から噴出し、ロール2の表面と接触させることにより急冷凝固させて薄帯4を得る。

次に本発明におけるT<sub>g</sub>（ガラス遷移温度）とT<sub>x</sub>（結晶化温度）との取り方について第20図に示すZr<sub>65</sub>Cu<sub>20</sub>Al<sub>15</sub>合金の示差走査熱量分析曲線を例にとりて説明する。該曲線上で吸熱反応が起る部分で、その曲線の立ち上がり部と基線の外挿が交わる点での温度（上記例においては353℃）をT<sub>g</sub>（ガラス遷移温度）とし、逆に発熱反応が起る部分で、上記と同様にして得られた温度（上記例においては484℃）をT<sub>x</sub>（結晶化温度）として設定した。

上記製造条件により第1図のZr-Ni-Al系組成マップに示すように3元組成（5原子%毎）の合金薄帯を得た。それぞれX線回折

に付した結果、非常に広い組成範囲でアモルファス相が得られた。第1図中に示した（○）印はアモルファスでしかも180°の密着曲げ試験を行っても折れない延性（Ductile）を示し、（○）印はアモルファス相で脆性（Brittle）を示し、（◎）印は結晶とアモルファスの混相を示し、（●）印は結晶相を示す。

又、各供試薄帯につき、硬度（HV）、ガラス遷移温度（T<sub>g</sub>）、結晶化温度（T<sub>x</sub>）及び過冷却液体領域幅（T<sub>x</sub>-T<sub>g</sub>）の測定結果を各々第2図、第3図、第4図及び第5図に示す。又、上記と同様にしてZr-Cu-Al系組成マップ、Zr-Fe-Al系組成マップ、Zr-Co-Al系組成マップを各々第6図、第11図、第15図に示す。ここで第6図中に示す（■）印は液体急冷できないものを示し、第11図、第15図中の（◎）印はリボンが作製できないものを示す。

又、上記と同様にして各供試薄帯につき、硬度（HV）、ガラス遷移温度（T<sub>g</sub>）、結晶化

温度 ( $T_x$ ) 及び過冷却液体領域幅 ( $T_x - T_g$ ) の測定結果を第7～10図、第21図、第12～14図、第22図、第16～18図に示す。

次に上記測定結果を具体的に説明する。

Zr-Ni-Al系組成において第2図は第1図に示す組成のうちアモルファス相を示す領域のリボンの硬度分布を示しており、該組成の合金の硬度はHv 401～730 (DPN)であるが、Zr濃度の増加とともに低下し、Zr75at%で最低値Hv 401 (DPN)を示し、更にZr濃度が増加すると硬度は若干増加する。

第3図は上記と同様に第1図に示すアモルファス形成領域のうち $T_g$  (ガラス遷移温度) の変化を示しており、この変化は硬度変化と同様にZr濃度の増加に強く依存している。すなわち $T_g$ の値はZr50at%で329Kを示し、Zr濃度の増加とともに低下し、Zr75at%で318Kに達する。

第4図は上記と同様に第1図に示すアモル

ファス形成領域のうち $T_g$  (ガラス遷移温度) の変化を示しており、この変化は硬度変化と同様にZr濃度の増加に強く依存している。すなわち $T_g$ の値はZr30at%で378Kを示し、Zr濃度の増加とともに低下しZr75at%で353Kに達する。第9図は第6図に示すアモルファス形成領域のうち $T_x$  (結晶化温度) の変化を示しており、第7図、第8図と同様に強いZr濃度依存性を示す。すなわちZr35at%で790Kを示し、Zr濃度の増加とともに低下し、Zr75at%で630Kに達する。第10図は第8図、第9図で示した $T_g$ 、 $T_x$ の温度差 ( $T_x - T_g$ ) を示したものであり、この値は過冷却液体領域の温度幅を示している。図に示すようにZr65at%で91Kという大きな値を示している。

又、第11図に示すZr-Pe-Al系組成

ファス形成領域のリボンの $T_x$  (結晶化温度) の変化を示しており、第2図、第3図と同様に強いZr濃度依存性を示す。

すなわちZr30at%で860Kと高い温度であるがZr濃度増加とともに低下しZr75at%で最低値648Kを示しその後若干増加する。

第5図は第3図、第4図で示した $T_g$ 、 $T_x$ の温度差 ( $T_x - T_g$ ) をプロットしなおしたものであり、この値は過冷却液体領域の温度幅を示している。この値が大きいほどアモルファス相は安定であり、この領域を利用してアモルファス相を維持したまま加工成形する場合に加工温度及び加工時間の許容範囲を広くし各種制御を容易に行うことができる。図に示すようにZr60at%で77Kという値はアモルファス相の安定性、加工性に極めて優れた合金であることを示している。

又、第6図に示すZr-Cu-Al系組成について上記と同様に試験をした。第7図は第6図に示す組成のうちアモルファス相を示す領域

において、上記と同様の試験をした。第21図は第11図に示す組成のうちアモルファス相を示す領域のリボンの硬度分布を示しており、該組成の合金の硬度はHv 303～544 (DPN)であり、Zr濃度の増加とともに硬度は低下している。第12図は第11図に示すアモルファス形成領域のうち $T_g$  (ガラス遷移温度) の変化を示しており、この変化はZr濃度の増加に強く依存している。すなわち $T_g$ の値はZr70at%で716Kを示し、Zr濃度の増加とともに低下しZr75at%で646Kに達する。第13図は第11図に示すアモルファス形成領域のうち $T_x$  (結晶化温度) の変化を示しており、第12図と同様に強いZr濃度依存性を示す。すなわちZr55at%で798Kを示し、Zr濃度の増加とともに低下し、Zr75at%で678Kに達する。第14図は第12図、第13図で示した $T_g$ 、 $T_x$ の温度差 ( $T_x - T_g$ ) を示したものであり、この値は過冷却液体領域の温度幅を示している。図に示すようにZr70at%で98K

という値を示している。

又、第15図に示すZr-Co-A1系組成において、上記と同様の試験をした。第22図は第15図に示す組成のうちアモルファス相を示す領域のリボンの硬度分布を示しており、該組成の合金の硬度はHV 825~809 (DPN)であり、Zr濃度の増加とともに硬度は低下している。第16図は第15図に示すアモルファス形成領域のうちT<sub>g</sub> (ガラス遷移温度)の変化を示しており、この変化もZr濃度の変化に強く依存している。すなわちT<sub>g</sub>の値はZr50at%で802Kを示し、Zr濃度の増加とともに低下し、Zr75at%で840Kに達する。第17図は第15図に示すアモルファス形成領域のうちT<sub>x</sub> (結晶化温度)の変化を示しており、第16図と同様に強いZr濃度依存性を示す。すなわちZr50at%で839Kを示し、Zr濃度の増加とともに低下し、Zr75at%で883Kに達する。第18図は第16図、第17図で示したT<sub>g</sub>、T<sub>x</sub>の温度差(T<sub>x</sub>-T<sub>g</sub>)を示したも

のであり、この値は過冷却液体領域の温度幅を示している。図に示すようにZr55at%で58Kという値を示している。

更に表1には第1図で示すアモルファスを示す合金組成範囲の内、16試料について引張強度と常温下での破断伸びとを測定した結果を示す。いずれの試料も引張強度で1178MPa以上の高い値を示すとともに常温における破断伸びが1.0%以上と通常の合金が1%未満であるのに対して極めて高い値を示している。

表 1

	引張強度 $\sigma_t$ (MPa)	破断伸び $\epsilon$ (%)
Zr <sub>70</sub> Ni <sub>12</sub> CoAl <sub>18</sub>	1332	0.022
Zr <sub>60</sub> Ni <sub>12</sub> CoAl <sub>18</sub>	1715	0.027
Zr <sub>60</sub> Ni <sub>12</sub> CoAl <sub>18</sub>	1640	0.020
Zr <sub>65</sub> Ni <sub>12</sub> CoAl <sub>13</sub>	1720	0.028

以上のように本発明の合金は非常に広い組成範囲でアモルファス相を形成し、しかもその領

域で過冷却液体領域を持ち、かつ展延性を示し、加工性に優れた材料であるとともに、高力、耐熱性材料であることが判る。

#### 実施例2

合金組成Zr<sub>50</sub>Ni<sub>12</sub>CoAl<sub>18</sub>の合金を実施例1と同様の方法でアモルファスリボンを作成し、回転ローターによる従来から知られた粉砕装置により中心径径20 $\mu$ m程度の粉末とした。この粉末をホットプレス用の金型に充填し、アルゴシガスの雰囲気中、温度750K、プレス圧力20kg/cm<sup>2</sup>で20分間圧縮成形して直径10mm、高さ8mmの固体化材を得た。この結果、理論密度比98%以上で光学顕微鏡では空隙は観察されず、強固なバルク材が得られた。又、このバルク材をX線回折に付した結果、アモルファス相を維持していることが判った。

#### 実施例3

実施例2と同様の方法で得られたZr<sub>50</sub>Ni<sub>12</sub>CoAl<sub>18</sub>アモルファス合金粉末を中心径径3ミクロンのアルミナ粉末に重量比で5%添加

し、実施例2と同様の条件下でホットプレスを行い複合材のバルク材を得た。このバルク材をX線マイクロアナライザーで調べた結果、アルミナ粒子を薄い(1~2ミクロン)合金層が取り巻く均一な組織であり、強固な結合をしていることが判った。

#### 実施例4

実施例1と同様の方法で得られたZr<sub>50</sub>Ni<sub>12</sub>CoAl<sub>18</sub>アモルファス合金リボンを、鉄とセラミックスとの間に介在させ、実施例2、3と同様の条件下でホットプレスを行い鉄とセラミックスとの接合を行った。上記により得られたものを鉄とセラミックスとの間で引張りその接合力について調べた。その結果、接合部分での破断はなく、セラミック材料部分で破断した。以上のように本発明の合金は金属材料同士、セラミック材料同士又は金属材料とセラミック材料との接合のためのろう材としても有用であることが判る。

なおM元素としてMnを用いた場合やZrの

代りに $\text{Zr}$ を用いた場合も、上記実施例と同様の結果が得られた。

#### 【発明の効果】

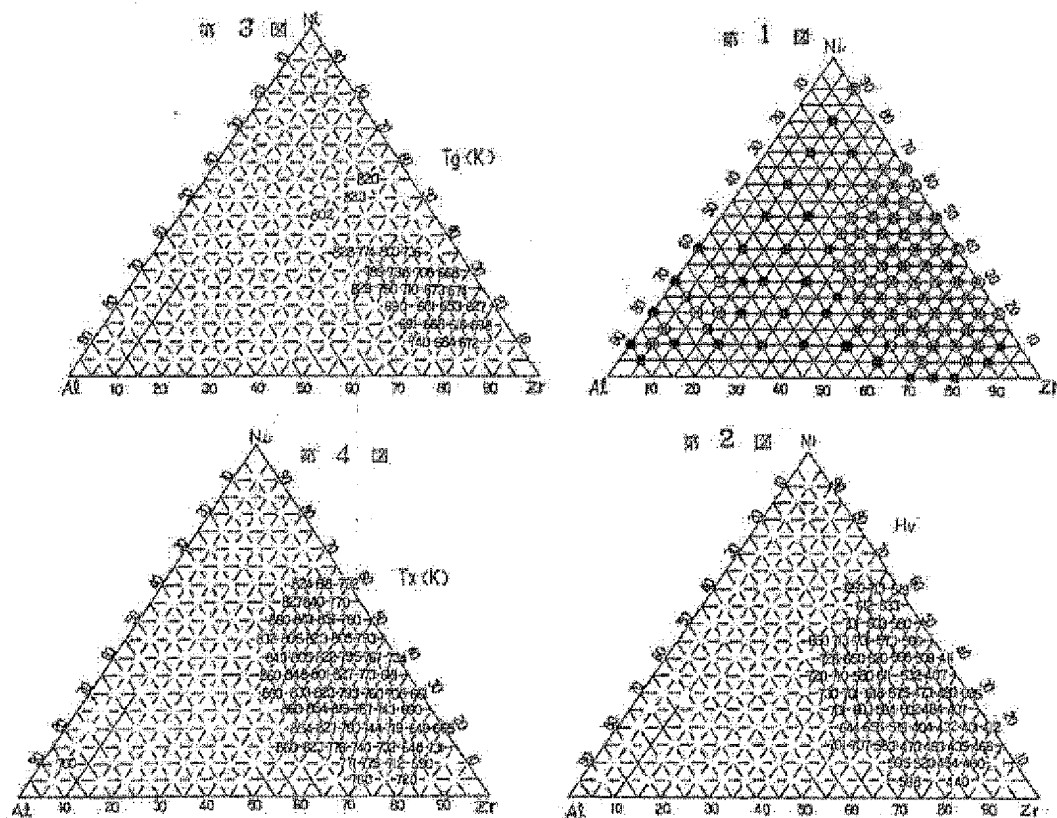
以上のように本発明によれば少なくとも50% (体積率) の非晶質を有する合金体であるため、非晶質合金の特性である高硬度、高強度、高耐熱性、高耐食性の優れた特性を有する非晶質合金を得ることができるとともに、過冷却液体領域の温度幅が広く、かつ常温下でも1.6%以上の伸びを示すため、加工性に優れた非晶質合金を比較的安価に提供することができる。

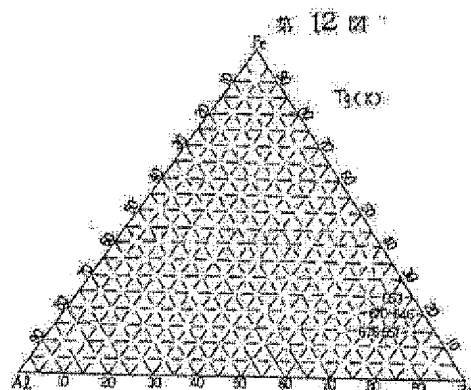
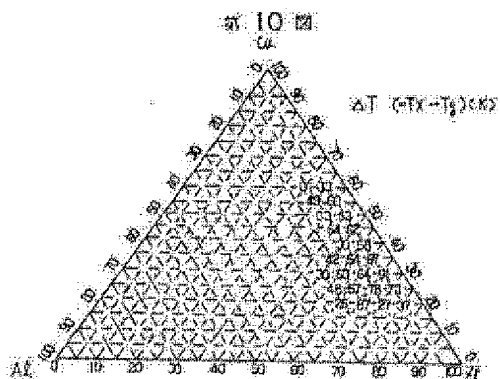
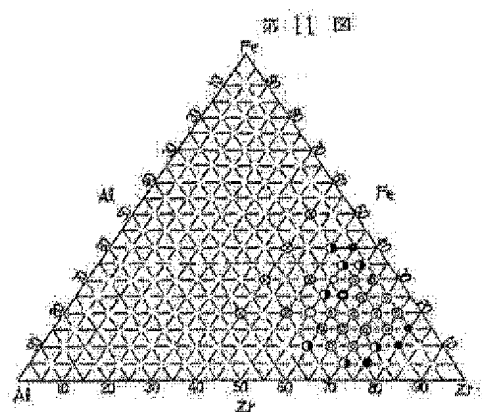
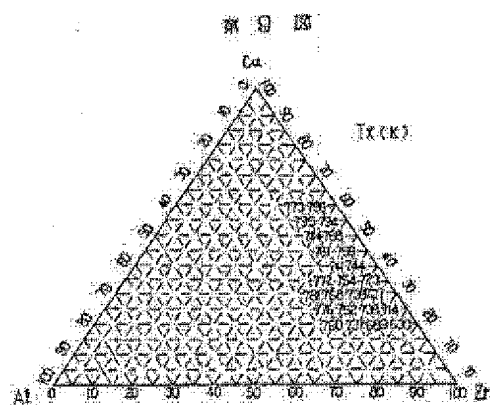
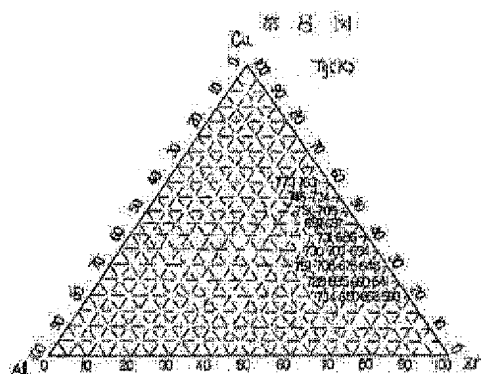
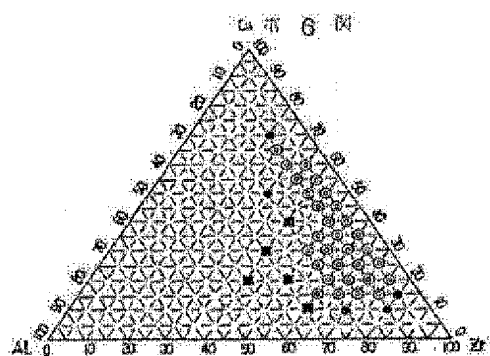
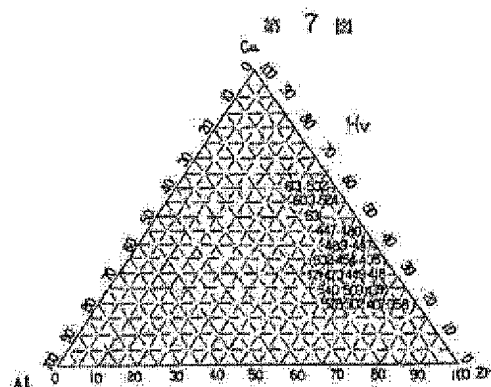
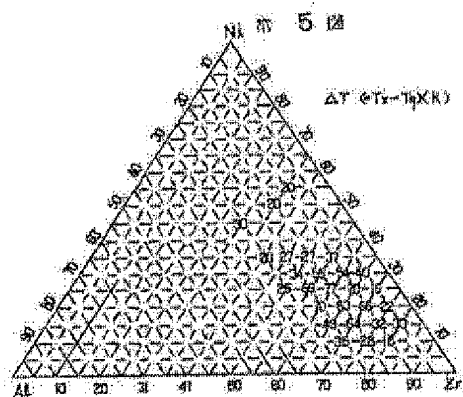
#### 4. 図面の簡単な説明

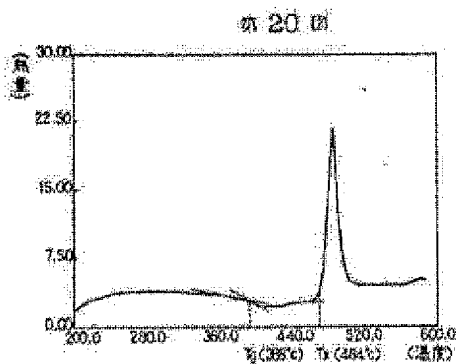
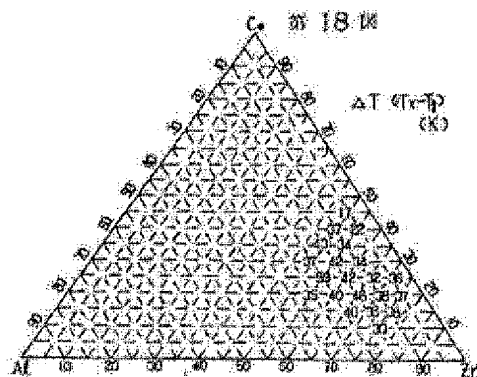
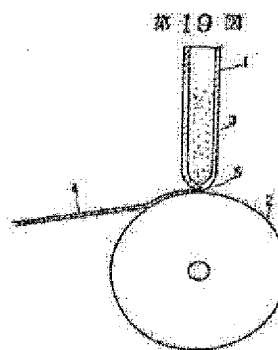
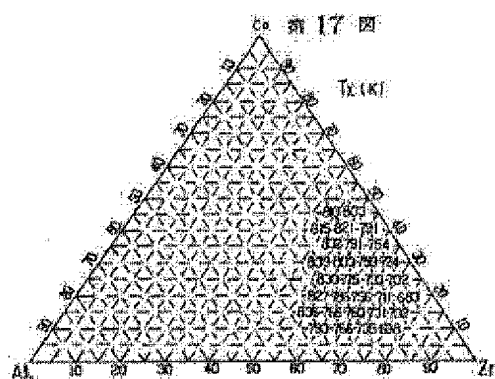
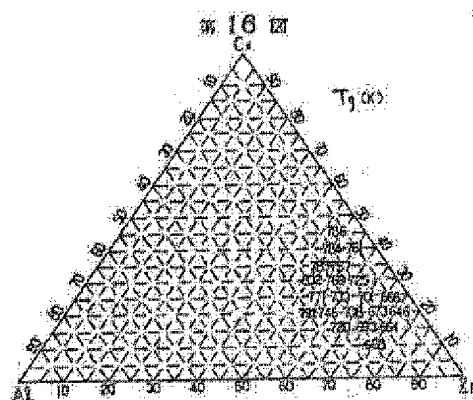
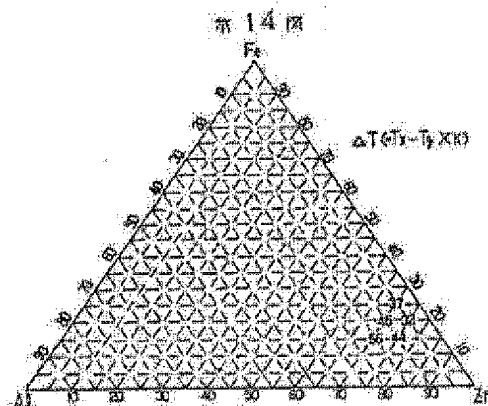
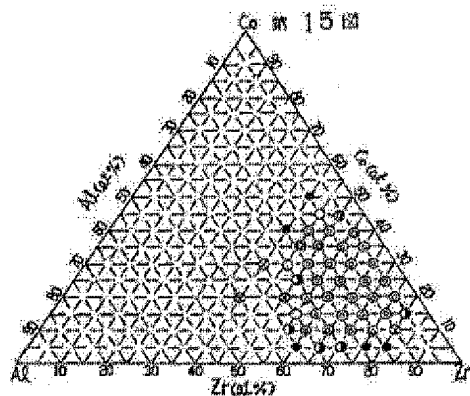
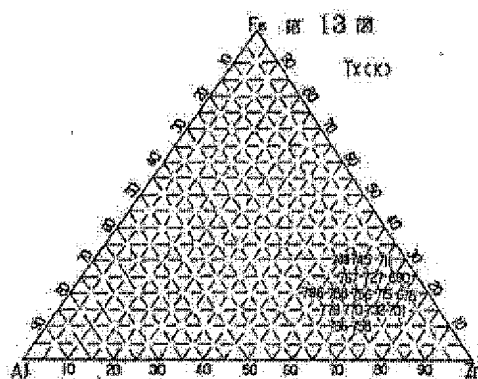
第1図は本発明の実施例の $\text{Zr}-\text{Ni}-\text{Al}$ 系組成図、第2図、第3図、第4図、第5図は同組成のそれぞれ、硬度、ガラス遷移温度、結晶化温度及び過冷却液体領域幅の測定結果を示す図、第6図は $\text{Zr}-\text{Cu}-\text{Al}$ 系組成図、第7図、第8図、第9図、第10図は同組成のそれぞれ、硬度、ガラス遷移温度、結晶化温度及び過冷却液体領域幅の測定結果を示す図、第

11図は $\text{Zr}-\text{Fe}-\text{Al}$ 系組成図、第12図、第13図、第14図は同組成のそれぞれガラス遷移温度、結晶化温度及び過冷却液体領域幅の測定結果を示す図、第15図は $\text{Zr}-\text{Co}-\text{Al}$ 系組成図、第16図、第17図、第18図は同組成のそれぞれガラス遷移温度、結晶化温度及び過冷却液体領域幅の測定結果を示す図、第19図は本発明合金の製造例の説明図、第20図は本発明における $T_g$ と $T_x$ のとり方の説明図、第21図は $\text{Zr}-\text{Fe}-\text{Al}$ 系合金の硬度の測定結果を示す図、第22図は $\text{Zr}-\text{Co}-\text{Al}$ 系合金の硬度の測定結果を示す図である。

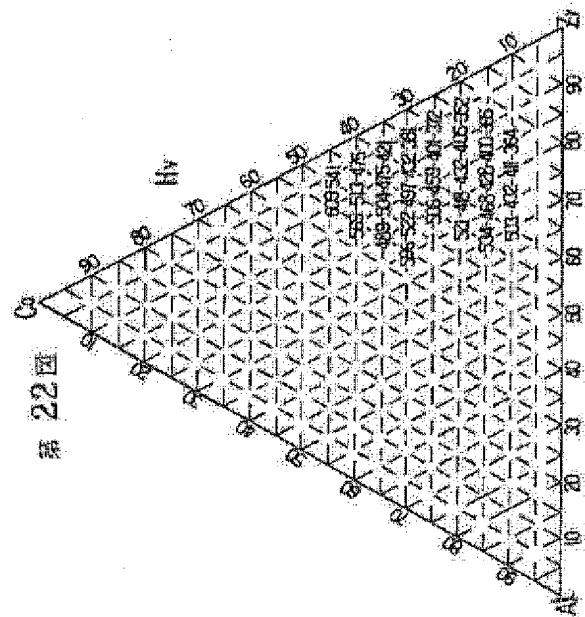
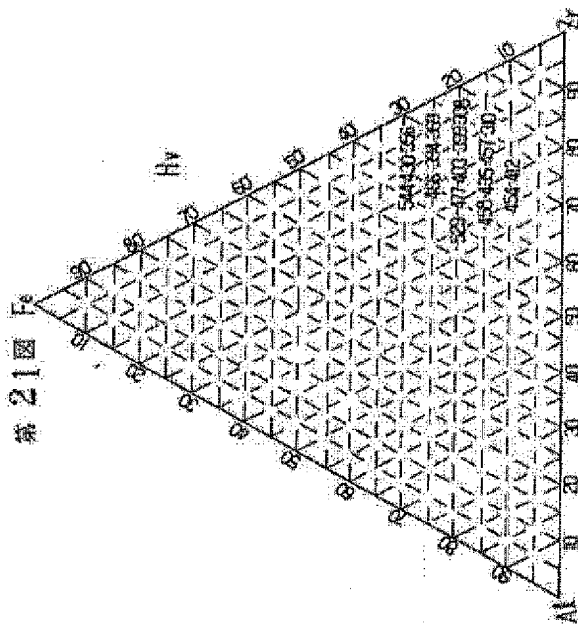
特許出願人 増本 健  
特許出願人 前田エフソノゾウ株式会社  
特許出願人 吉田工業株式会社  
代理人 弁理士 小松 秀彦  
代理人 弁理士 旭 宏  
代理人 弁理士 加々美 紀雄











手続補正書 (自発)

平成1年12月12日

特許庁長官 宮田 文 毅 殿

## 1. 事件の表示

平成1年特許第297494号

## 2. 発明の名称

加工性に優れた非晶質合金

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

氏 名 増 本 健  
 名 称 帝国ビストリング株式会社  
 名 称 (682) 宮田工業株式会社

## 4. 代 理 人

住 所 〒107 (電話586-8854)  
 東京都港区赤坂4丁目1-8番5号  
 赤坂オフィスハイツ  
 氏 名 (7898) 弁理士 小 松 秀 浩  
 住 所 同 所  
 氏 名 (8929) 弁理士 旭 宏  
 住 所 同 所  
 氏 名 (0470) 弁理士 加々美 紀雄

## 5. 補正命令の日付 (自発)

## 6. 補正の対象 明細書並びに図面

## 7. 補正の内容

- (1) 明細書第1頁第1行末尾の「ア」を削除する。  
 (2) 第16頁第4行の「第1図で示す」を「本発明の」と訂正する。  
 (3) 同頁の表1を下記のとおり訂正する。

表1

	引張強度 σ <sub>b</sub> (MPa)	破断伸び ε (%)
Zr <sub>50</sub> Ni <sub>20</sub> Al <sub>30</sub>	1332	0.022
Zr <sub>40</sub> Ni <sub>35</sub> Al <sub>25</sub>	1715	0.027
Zr <sub>40</sub> Ni <sub>30</sub> Al <sub>30</sub>	1640	0.020
Zr <sub>45</sub> Ni <sub>30</sub> Al <sub>25</sub>	1720	0.026
Al <sub>90</sub> Zr <sub>10</sub> Fe <sub>20</sub>	1873	0.022
Al <sub>90</sub> Zr <sub>10</sub> Fe <sub>10</sub>	1395	0.018
Al <sub>90</sub> Zr <sub>10</sub> Fe <sub>15</sub>	1190	0.020
Al <sub>90</sub> Zr <sub>10</sub> Fe <sub>25</sub>	1811	0.023
Al <sub>90</sub> Zr <sub>10</sub> Fe <sub>35</sub>	1790	0.019
Al <sub>90</sub> Zr <sub>10</sub> Fe <sub>40</sub>	2054	0.024
Al <sub>90</sub> Zr <sub>10</sub> Co <sub>20</sub>	1928	0.019
Al <sub>90</sub> Zr <sub>10</sub> Co <sub>30</sub>	1400	0.017

$Al_{1.0}Zr_{0.0}Co_{0.0}$	1458	0.019
$Al_{0.8}Zr_{0.2}Co_{0.0}$	1299	0.017
$Al_{0.6}Zr_{0.4}Co_{0.0}$	1631	0.024
$Al_{0.4}Zr_{0.6}Co_{0.0}$	1178	0.019

(4) 第16図を別紙のとおり訂正する。

第16図

